

05.4
©1993

ВЛИЯНИЕ АЛЮМИНИЯ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛА $\text{EuBa}_2\text{Cu}_{2.62}\text{Al}_{0.38}\text{O}_{6.8}$

*О.А.Усов, Н.Ф.Картенко, И.В.Рождественская,
Л.С.Сапожникова, А.И.Вейнгер, С.И.Голощанов*

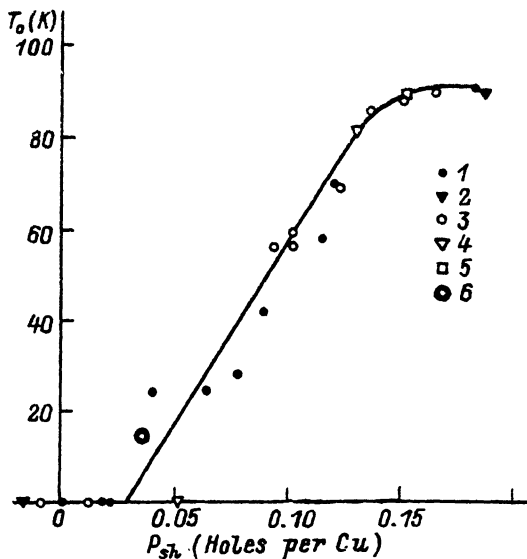
Известно, что в соединениях, изоструктурных $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, сверхпроводимость и критическая температура T_c связаны с наличием подвижных дырок в CuO_2 слоях [1-3]. Полное или частичное замещение иттрия другими редкоземельными элементами, кроме Се, Pr, Pm, Tb [4,5], оказывает незначительное влияние на критическую температуру, но T_c весьма чувствительна к частичному замещению атомов меди такими элементами, как Al, Fe, Co и др. [6].

Из анализа замещений меди алюминием, изученных на монокристаллах и керамических образцах [7], известно, что T_c уменьшается с увеличением концентрации Al, симметрия кристалла из ромбической превращается в тетрагональную, хотя содержание кислорода при этом растет. В настоящей работе методами рентгеновской дифракции и модулированного микроволнового поглощения в слабых магнитных полях (ММП СМП) исследуется влияние Al на кристаллическую структуру и критическую температуру монокристаллов $\text{EuBa}_2(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}_{7-\delta}$. Методом сумм валентных усилий (СВУ)* дана оценка концентрации дырок в плоскости CuO_2 . Обсуждается также корреляция структурных характеристик и сверхпроводящих свойств соединений R123, где R = Y, Eu.

Черные прямоугольные пластинчатые кристаллы $\text{Eu}123/\text{Al}$ выращены из раствора в расплаве [8] в растворителе $\text{BaO}-\text{CuO}$. Исходными реактивами были оксиды, карбонаты и нитраты Eu, Ba, Cu. Температура плавления близка к 1200°C , скорость охлаждения не превышала 2.5 град/ч. Синтез проводился в тиглях из чистого Al_2O_3 . Полученные монокристаллы отжигались в кислороде в течение 50 ч, температура отжига $350-400^\circ\text{C}$, затем медленно охлаждались. Длительность синтеза и взаимодействие с материалом тигля являются причиной внедрения Al в структуру

* В английской терминологии "bond valence sum (BVS)" [3].

полученных кристаллов. Присутствие Al в исследованных образцах подтверждено рентгеновским микрозондовым анализом. Сверхпроводимость образцов была определена методом ММП [9] в слабых магнитных полях < 50 Э на частоте 9 ГГц с помощью спектрометра типа Varian E-112. Температурные измерения в диапазоне 3–300 К проводились с помощью проточного гелиевого криостата фирмы Oxford Instruments. Погрешность определения температуры образца не превышает 2 К. Критическая температура ($T_c \simeq 13.0$ К) определялась экстраполяцией к нулю производной по магнитному полю от ММП мощности [9]. Этот бесконтактный высокочувствительный к сверхпроводимости метод оказался весьма эффективным при определении T_c образцов малых размеров, используемых при рентгеноструктурных исследованиях монокристаллов. Исследуемые однодоменные монокристаллы имели размер $0.40 \times 0.13 \times 0.01$ мм. Рентгеновские измерения проведены на автоматическом дифрактометре $P2_1$ с использованием монохроматизированного MoK_α излучения. Интенсивности рефлексов измерены методом ω -сканирования до $2\theta_{\max} = 80^\circ$ и $\sin \Theta/\lambda = 0.90 \text{ \AA}^{-1}$. Параметры ячейки уточнены на дифрактометре по 25 рефлексам в интервале углов $35^\circ < 2\theta < 45^\circ$. В измеренные интенсивности введена поправка на дрейф прибора по интенсивности контрольного рефлекса, измеряемого после каждых 50 рефлексов. При обработке экспериментальных данных введены поправки Лорентца и на поляризацию. Поправка на поглощение введена по эмпирической кривой. Расчеты выполнены по программам типа XTL [10] на ЭВМ MicroVAX-2. Атомные факторы взяты из работы [11]. Для уточнения структуры в качестве исходных взяты координаты атомов из работы [12]. Атомы кислорода локализованы из разностного синтеза Фурье. Последовательные уточнения методом наименьших квадратов с учетом анизотропии тепловых параметров выполнены для двух пространственных групп: $Pmmm$, $a = 3.8978(13)$, $b = 3.9007(14)$, $c = 11.707(3) \text{ \AA}$, 569 независимых рефлексов, фактор расходимости $R = 0.075$ для 9 атомов и 38 независимых параметров; $P4/mmm$, $a = b = 3.8991(13)$, $c = 11.707(3) \text{ \AA}$, 338 независимых рефлексов, фактор расходимости $R = 0.078$ для 7 атомов и 25 независимых параметров. Результаты эксперимента занесены в базу данных "Inorganic Crystal Structure Database" (ICSD) под номером CSD=300218 [13]. Так как результаты уточнения в двух пространственных группах оказались близки, для дальнейшего анализа используется тетрагональная группа $P4/mmm$. Нумерация атомных позиций выбрана в соответствии с работой [5]. Координаты атомов, изотропные тепловые параметры приведены в табл. 1;



Зависимость T_c от концентрации дырок (p_{sh}) слоя CuO_2 . (Y123 (1) [12], (2) [16], (3) [17]; Y123/Al (4) [7]; Eu123 (5) [15], Eu123/Al (6)).

межатомные расстояния и углы для Eu123/Al и Eu123 — в табл. 2; характерные расстояния Cu–O, параметры гофрировки плоскостей CuO_2 , BaO и T_c — в табл. 3. Атомы Eu занимают позицию 1d, атомы Ba—2h, присутствия Eu в позиции 2h не обнаружено. Атомы Al частично замещают Cu в позиции 1a. Избыточная валентность Al приводит к увеличению концентрации кислорода, разупорядочению в цепочках CuO и к тетрагональной симметрии кристалла. Особенно велико влияние Al на параметр гофрировки слоя CuO_2 , он близок к значению, соответствующему непроводящему Y123; в то же время расстояния Cu(1)–O(1) и Cu(2)–O(1) близки к значениям, характерным для сверхпроводящего Y123.

Для оценки концентрации подвижных дырок p_{sh} по структурным данным использован метод СВУ [2–3]. Зависимость критической температуры от концентрации, рассчитанной как разность СВУ для атомов плоскости CuO_2 , показана на рисунке. Там же приведены результаты обработки структурных данных, опубликованных ранее, для соединений Eu и Y123 в широком интервале температур и состава [12–18]. Как видно из рисунка, с уменьшением концентрации дырок T_c падает и при концентрации 0.025 дырок на атом меди T_c обращается в нуль. Для исследованного кристалла Eu123/Al концентрация p_{sh} , определенная методом СВУ, соответствует на рисунке экспериментальной T_c при учете дефектности редкоземельной подрешетки (заселенность пози-

Таблица 1. Заселенность позиций решетки (S.o.f.), координаты атомов, анизотропные тепловые факторы (погрешности даны в скобках)

		S.o.f.	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33} (Å ²)
Eu	1d	0.99(1)	0.5	0.5	0.5	0.56(3)	0.56	1.81(4)
Ba	2h	1.00	0.5	0.5	0.1895(1)	1.19(3)	1.19	2.03(5)
Cu(1)	1a	0.62(3)	0	0	0	2.1(1)	2.1	1.8(3)
Al	1a	0.38(3)	0	0	0	2.1(2)	2.1	1.8(3)
Cu(2)	2g	1.00	0	0	0.3560(3)	0.51(5)	0.51	1.7(1)
O(1)	2g	1.00	0	0	0.159(2)	5.9(15)	5.9	1.9(10)
O(2)	4i	1.00	0.5	0	0.374(1)	0.8(4)	0.8	2.4(5)
O(4)	2f	0.36(8)	0	0.5	0	3.0(27)	1.3(18)	1.0(14)

Таблица 2. Характерные межатомные расстояния (Å) для соединений $\text{EuBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{7-\delta}$

		$P4/mmm$ ($x = 0.38$)	$Pmmm$ ($x = 0$) ^[15]
Eu	— O(2)	$8 \times 2.446(10)$	2.509
	— O(3)		2.408
Ba	— O(1)	$4 \times 2.780(4)$	2.749
	— O(2)	$4 \times 2.909(12)$	2.898
	— O(3)		2.975
	— O(4,5)	$4 \times 2.954(1)$	2.886
Cu(1), Al	— O(1)	$2 \times 1.865(28)$	1.850
Cu(1), Al	— O(4)	$2 \times 1.949(10)$	1.919
Cu(1), Al	— O(5)		1.949
Cu(2)	— O(1)	$1 \times 2.302(28)$	2.259
Cu(2)	— O(2)	$4 \times 1.961(2)$	1.926
Cu(2)	— O(3)		1.971
Cu(1)	— Cu(2)	3.372(5)	3.489
Cu(2)	— Cu(2)	4.167(3)	4.109
Cu(2)	— Eu	3.232(2)	3.244

ции 1d атомами Eu равна 0.98). Влияние BaO плоскости заметно меньше.

Таким образом, показано, что при низких значениях T_c , связанных с вхождением Al в структуру цепочек CuO 1:2:3 материалов, критическая температура существенно зависит от дефектности редкоземельной подрешетки.

Таблица 3. Межатомные расстояния Cu-O(1) (Å), параметры гофрировки ΔZ (Å) для Cu(2)-O и Ba-O плоскостей в $R\text{Ba}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{7-\delta}$ соединениях

<i>R</i>	<i>x</i>	Cu(1)-O(1)	Cu(2)-O(1)	$\Delta Z_{\text{Cu}(2)-\text{O}(2,3)}$	$\Delta Z_{\text{Ba}-\text{O}(1)}$	$7-\delta$	<i>T_c</i> , К
Y [16]	0	1.794(2)	2.469(2)	0.217(2)	9.513(5)	6.06	0
Y	0	1.851(3)	2.297(3)	0.271(3)	0.299(2)	6.91	95
Y [18]	0	1.853(4)	2.292(4)	0.271(5)	0.287(4)	6.85	92
	0.10	1.821(4)	2.334(4)	0.231(5)	0.335(4)	6.89	77
	0.175	1.829(4)	2.344(4)	0.228(5)	0.346(4)	6.88	71
	0.22	1.827(4)	2.348(4)	0.225(5)	0.350(4)	6.86	49
Y [7]	0.11	1.845(17)	2.352(16)	0.245(37)	0.327(28)	7.0	82
	0.22	1.817(18)	2.388(17)	0.246(10)	0.410(21)	6.4	< 4.2
Eu	0.38	1.866(22)	2.301(22)	0.211(24)	0.357(23)	6.73	13
Eu [15]	0	1.850(8)	2.259(8)	0.293(7)	0.277(8)	7.0	90

Список литературы

- [1] Tokura Y., Torrance J.B., Huang T.C., Nazzari A.I. // Phys. Rev. 1988. V. B38. P. 7156-7159.
- [2] De Leeuw D.M., Groen W.A., Feiner L.F., Havinga E.E. // Physica. 1990. V. C166. N 1. P. 133-139.
- [3] Thallon J.L. // Physica. 1991. V. C185-189. N 1. P. 885-886.
- [4] Jin S., Tiefel T.H., Kammlott G.W., Fastnacht R.A., Graebner J.E. // Physica. 1991. V. C173. N 1. P. 73-79.
- [5] Guillaume M., Allenspach P., Mesot J., Roessli B., Staub U., Fischer P., Furrer A. // Z. Phys. 1993. V. B90. N 1. P. 11-17.
- [6] Miceli P.F., Tarascon J.M., Greene L.H., Barbour B., Giroud M., Newman D.A., Rhyne J.J., Schneemeyer L.F., Waszczak L.W. // Phys. Rev. 1988. V. B38. N 8. P. 9209-9215.
- [7] Siegrist T., Schneemeyer L.F., Waszczak J.V., Singh N.P., Opila R.L., Batlogg B., Rupp L.W., Murphy D.W. // Phys. Rev. 1987. V. B36. N 10. P. 8365-8368.
- [8] Головенчик Е.И., Морозов Н.В., Рузимов С.С., Санина В.А., Сапожникова Л.М., Сорокин Л.М., Сырников Р.Р., Шеглов М.П. // Сверхпроводимость. Физ., хим., техн. Т. 3. В. 3. С. 810-818.
- [9] Голощапов С.И., Карпенко Н.Ф., Конников С.Г., Усов О.А., Носов Ю.Г., Осипов В.Н. // Письма ЖТФ. 1993. Т. 19. В. 4. С. 5-8.
- [10] Usov O.A., Kuzmin A.M., Rozhdestvenskaya I.V., Fundamenskii V.S. // Abstr. Vith Eur. Crystallogr. Meet. (ECM-6), Spain, Barcelona. 1980. P. 150.
- [11] International tables for X-Ray Crystallography // Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht). V. IV. 1974.
- [12] Jorgensen J.D., Veal B.W., Paulikas A.P., Nowicki L.J., Grabtree G.W., Claus H., Kwok W.K. // Phys. Rev. 1990. V. B41. N 2. P. 1863-1877.
- [13] Usov O.A., Kartenko N.F., Rozhdestvenskaya I.V., Sapozhnikova L.S., Veinger A.I., Goloschapov S.I. // Zeit. Krist. 1993. V. 205. Pt II. P. 285-286.
- [14] Brown I.D., Altermatt D. // Acta Cryst. 1985. V. B41. N 1. P. 244-247.
- [15] Asano H., Takita K., Katoh H., Akinaga A., Ishigaki T., Nishino M., Masuda K. // Jap. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. N 5. P. 1410-1412.
- [16] Beyers R., Shaw T.M. // Solid State Phys. 1989. V. 42. P. 135-211.
- [17] Cava R.J., Hewat A.W., Hewat E.A., Batlogg B., Marezio M., Rabe K.M., Krajewski J.J., Peck W.F., Rupp L.W. // Physica. 1990. V. C165. N 2. P. 419-433.
- [18] Eriksson S.-G., Johansson L.-G., Strom C., Berastegui P., Borjesson L., Kall M., Kakihana M. // Physica. 1991. V. C185-189. N 2. P. 893-894.

Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе РАН
С.-Петербург

Поступило в Редакцию
25 июня 1993 г.